

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-330252

(43)Date of publication of application : 29.11.1994

(51)Int.Cl.

C22C 38/00  
B22F 1/00  
C22C 33/02  
H01F 1/053  
H01F 1/08

(21)Application number : 05-177197

(71)Applicant : MINEBEA CO LTD

(22)Date of filing : 24.05.1993

(72)Inventor : INOUE NAOMI  
SUZUKI TOSHIHARU  
SUZUKI SHINYA

(54) RARE EARTH METAL MAGNET MATERIAL AND RARE EARTH METAL BONDED MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To ensure excellent magnetic characteristics in spite of a low rare earth metal content and isotropy.

CONSTITUTION: This rare earth metal bonded magnet consists of, by atom, 2-7% rare earth metals including Y and lanthanides, 1-15% N and the balance Fe and has a two-phase metallic structure consisting of at least a hard magnetic rare earth metal compd. phase and a soft magnetic iron phase. Each of the phases has  $\leq 500\text{nm}$  grain size and coercive force is produced by exchange interaction between the both phases.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.04.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3118740

[Date of registration] 13.10.2000

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-330252

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 3 D			
B 2 2 F 1/00	Y			
C 2 2 C 33/02	J			
H 0 1 F 1/053				

H 0 1 F 1/ 04

A

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-177197

(22) 出願日 平成5年(1993)5月24日

(71) 出願人 000114215

ミネベア株式会社

長野県北佐久郡御代田町大字御代田4106-73

(72) 発明者 井上 尚実

静岡県磐田郡浅羽町浅名1743番地1 ミネベア株式会社開発技術センター内

(72) 発明者 鈴木 俊治

静岡県磐田郡浅羽町浅名1743番地1 ミネベア株式会社開発技術センター内

(72) 発明者 鈴木 信也

静岡県磐田郡浅羽町浅名1743番地1 ミネベア株式会社開発技術センター内

(74) 代理人 弁理士 萢 経夫 (外2名)

(54) 【発明の名称】 希土類磁石材料および希土類ボンド磁石

(57) 【要約】

【目的】 少ない希土類金属を含みかつ等方性であるにもかかわらず優れた磁気特性を確保できるようにする。

【構成】 原子%で、Y、ランタニド元素の希土類金属 R 2~7、N 1~15%、残部Fe からなり、少なくとも硬磁性の希土類化合物相と軟磁性の鉄相との2相の金属組織を有し、かつ前記相のそれぞれが500nm以下の結晶粒サイズを有し、硬磁性相と軟磁性相との交換相互作用により保磁力が発生するようになっている。

## 1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原子%で、Y、ランタニド元素の1種または2種以上の希土類金属(R) 2~7%、N 1~15%、残部Fe からなり、少なくとも硬磁性の希土類化合物相と軟磁性の鉄相との2相の金属組織を有し、かつ前記相のそれぞれが500 nm以下の結晶粒サイズを有することを特徴とする粉末状の希土類磁石材料。

【請求項2】 Nの一部を、総量の0.2~10原子%の範囲内でCと置換したことを特徴とする請求項1に記載の希土類磁石材料。

【請求項3】 Feの一部を、総量の0.2~30原子%の範囲内でCo, Ni, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Ga, Zr, Nb, Mo, Sn, Hf, Ta, W, B, Al, Si, Pの1種または2種以上と置換したことを特徴とする請求項1または2に記載の希土類磁石材料。

【請求項4】 希土類化合物相がTh<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>型、ThMn<sub>12</sub>またはThCu<sub>7</sub>型の結晶構造をもち、Nがこれらの格子間に侵入していることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1つに記載の希土類磁石材料。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれか1つに記載の希土類磁石材料を樹脂、純金属または合金のバインダーにより結合してなる希土類ボンド磁石。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、粉末状の希土類磁石材料およびその磁石材料を用いた希土類ボンド磁石に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、各種電子機器の小型化にともなって、Nd-Fe-B系永久磁石が広く使用されている。そして、この種の永久磁石の中でも、超急冷法により得たNd-Fe-B系合金粉末を樹脂バインダーで結合した、いわゆるネオジボンド磁石の需要が拡大しているが、その磁気特性は、最大磁気エネルギー積BH<sub>max</sub>が約10MGOe、残留磁束密度Brが約7kGとなっており、今日の市場の要求を満たすには不十分なものとなっている。

【0003】 一方、上記Nd-Fe-B系ボンド磁石より優れた磁気特性を有するものとして、異方性のSm-Fe-N系ボンド磁石が知られている。このボンド磁石は、Sm-Fe母合金粉末を適当な温度で窒化ガスと接触させることにより、窒素を結晶格子間に侵入させた磁石材料を用いて得られるもので、Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>化合物相を主相として含み、最大磁気エネルギー積BH<sub>max</sub>が約20MGOe、残留磁束密度Brが約9kGの高値となっている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記Sm-Fe-N系ボンド磁石材料は、高価なSmを多量に含む(10原子%以上)ばかりか、異方性とするための磁

## 2

場成形が必要となつて製造に多くの工数を要し、コストの増大が避けられないという問題があった。また、前記磁場成形を行う都合上、成形形状にも制約を受けるといふ問題もあった。

【0005】 本発明は、上記従来の問題点に鑑みてなされたもので、少ない希土類金属を含みかつ等方性であるにもかかわらず優れた磁気特性を確保できる粉末状の希土類磁石材料およびその磁石材料を用いた希土類ボンド磁石を提供することを目的とする。

## 10 【0006】

【課題を解決するための手段】 磁石材料が硬磁性相と軟磁性相とを含む場合に、両相が交換相互作用により結合することで保磁力が発生するという、交換スプリング磁石(Exchange SpringMagnet)と呼ばれる新しい概念の磁石が提案され(E. F. Kneller and R. Hawing: IEEE Trans. Magn., 27, 3588(1991))、その実用化が図られている。この磁石において、保磁力は軟磁性相の結晶粒サイズが軟磁性相中に存在できる磁壁の幅よりも十分に小さくなると発現する。また、硬磁性相は保磁力を担うために高い異方性磁界を持つことが望まれ、一方、軟磁性相は高い残留磁束密度を与えるために高い飽和磁束密度を持つこと要求される。代表的なものとして、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B化合物相とFe<sub>3</sub>B化合物相との混合相を有する磁石材料が知られているが、本発明者等は、Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>の方がNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bよりも異方性磁界が大きく、かつFeまたはFe合金の方がFe<sub>3</sub>Bよりも飽和磁束密度が高いことに着目し、従来のSm-Fe-N系磁石材料において、FeまたはFe合金を過剰とすることにより上記目的を達成したものである。

30 【0007】 その希土類磁石材料の具体的構成は、原子%で、Y、ランタニド元素の1種または2種以上の希土類金属(R) 2~7%、N 1~15%、残部Fe からなり、少なくとも硬磁性の希土類化合物相と軟磁性の鉄相との2相の金属組織を有し、かつ前記それぞれの相が500 nm以下の結晶粒サイズを有することを特徴としている。

40 【0008】 本発明において、上記ランタニド元素としては、Ce, Sm, Pr, Nd, Dyを選択するのが望ましく、これらランタニド元素またはYの選択により優れた磁気特性を得ることができる。また、これら希土類金属Rの含有量としては2~7原子%とする必要がある。これは、2原子%未満では軟磁性相の結晶粒サイズが磁壁の幅よりも大きくなりすぎて所望の保磁力が得られず、一方、7原子%を越えると、従来のR-Fe-N系磁石材料と同じになって、希土類金属の含有量を少なくしようとする本発明の目的からはずれるためである。また、上記希土類化合物相はTh<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>型、ThMn<sub>12</sub>型またはThCu<sub>7</sub>型の結晶構造をもつことを特徴とする。

50 【0009】 本発明において、Nは希土類化合物相の結

## 3

晶格子内に侵入して磁気特性を向上させるが、1原子%未満では硬磁性相の結晶磁気異方性が小さいため保磁力がほとんど得られず、一方15原子%を越えると硬磁性相の分解を生じて保磁力が低下してしまうので、これを1~15原子%とした。なお、Nは、その一部を0.2~10原子%の範囲でCと置換しても良いものである。

【0010】また、本発明においては、合金中のFeの一部をCoで置換することにより、さらに残留磁束密度とキュリー温度を高めることができる。但し、合金組成に占めるCoの置換率が30原子%を越えると硬磁性相の結晶磁気異方性が低下し、これにともない保磁力が低下してしまうため、置換率は30原子%以下とするのよい。さらに、Feの一部をNi, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Ga, Zr, Nb, Mo, Sn, Hf, Ta, W, B, Al, Si, Pの繊維元素などで置換したり、あるいは、Nの一部をB, C, O, Hなどの軽元素で置換することも磁気特性の改良調整のために有効である。

【0011】本発明にかゝる磁石材料は、上記したように各相の結晶粒サイズを500nm以下としたことを特徴とするが、各相の結晶粒サイズを500nm以下とするには、合金溶湯を回転するロール表面へ射出する単ロール法に代表される超急冷法、合金各成分を機械的に攪拌、混練粉砕するメカニカルアロイング法、あるいはメカニカルグラインディング法等を用いることができる。この場合、前記各法の条件を制御することにより直接微細結晶粒を得るようにしても、あるいは一旦非晶質とした合金粉末を400~800℃で熱処理して再結晶化するようにしても良い。

【0012】また、Nを含有させるには、R-Fe母合金粉末を200~600℃で窒化ガスと接触させるようにするが、この場合、母合金粉末としては、数mm単位の粒子径では窒素の侵入が充分に行われないため、200μm以下にするのが望ましい。また窒化ガスとしては、窒素ガスまたはアンモニアガス単独、あるいはこれらと不活性ガスまたは水素ガスとの混合ガスを用いることができる。なお、この窒化処理は上記再結晶化処理と同時に進行しても良いものである。

【0013】本発明にかゝる希土類ボンド磁石は、上記希土類磁石材料を樹脂、純金属、合金等のバインダーで結合してなるものである。この場合、樹脂バインダーとしてはエポキシやフェノールなどの熱硬化性樹脂、あるいはナイロン等の熱可塑性樹脂を、金属または合金バインダーとしては亜鉛や錫などをそれぞれ用いることができる。また、成形方法としては圧縮、射出、押出し、ホットプレスなどの各種方法を用いることができる。

【0014】

【作用】上記のように構成した希土類磁石材料においては、硬磁性相と軟磁性相との交換相互作用が効果的に発揮されて優れた磁気特性が得られるようになる。

【0015】

## 4

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0016】実施例1

金属サマリウムおよび電解鉄を所定の比率で配合し、高周波溶解してSm<sub>4.3</sub>Fe<sub>95.7</sub>組成（各元素に付した数値は原子%を表す）の母合金インゴットを製作した。次に、このインゴットを石英射出管に充填して高周波溶解し、アルゴンガス圧力によって石英管下部の内径0.5mmの細孔から、周速度35m/secで高速回転する、クロムメッキされた直径400mmの水冷銅ロール表面に射出急冷し、非晶質合金薄帯を得た。次に、この合金薄帯を100μm以下に粉砕して母合金粉末を得、続いてこの母合金粉末を電気炉に装入してアルゴンガス雰囲気中で700℃に1時間保持して再結晶化させた。その後、前記母合金粉末を窒素ガス雰囲気中で450℃に12時間保持して窒素を侵入せしめ、Sm<sub>4.0</sub>Fe<sub>90.0</sub>N<sub>6.0</sub>組成の合金粉末（磁石材料）を得た。なお、Nの含有量についてはLECO社製分析装置のTC-436により測定した。

【0017】上記母合金粉末について、走査型電子顕微鏡（SEM）およびX線回折法によって組織の解析を行った結果、それぞれが500nm以下の微細結晶粒であるTh<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>型結晶構造の希土類化合物相とα-Fe相との混合組織であることが分かった。また、上記磁石材料（合金粉末）の磁気特性を振動試料型磁力計（VSM）によって測定した結果、残留磁束密度Brは13.2kG、保磁力iHcは7.3kOe、最大磁気エネルギー積BH<sub>max</sub>は18.8MG Oeであり、優れた磁気特性が得られることが確認できた。

【0018】実施例2

金属サマリウム、電解鉄およびフェロバナジウムを所定の比率で配合し、実施例1と同様に溶解、再溶解、急冷射出してSm<sub>4.0</sub>Fe<sub>90.0</sub>V<sub>6.0</sub>組成の非晶質の母合金薄帯を得た後、この薄帯を100μm以下に粉砕して電気炉に装入し、窒素ガス雰囲気中で570℃に6時間保持して再結晶化処理と窒化処理とを同時に行い、Sm<sub>3.8</sub>Fe<sub>84.8</sub>V<sub>5.7</sub>N<sub>5.7</sub>組成の磁石材料を得た。

【0019】上記のようにして得た磁石材料について、実施例1と同様の方法で組織の解析を行い、併せて磁気特性を測定した。この結果、それぞれが500nm以下の微細結晶粒であるTb<sub>2</sub>Cu<sub>7</sub>型結晶構造の希土類化合物相と、α-Fe相とV相との混合組織であることが分かった。また残留磁束密度Brは11.9kG、保磁力iHcは5.7kOe、最大磁気エネルギー積BH<sub>max</sub>は16.3MG Oeであり、優れた磁気特性が得られることが確認できた。

【0020】実施例3

金属ネオジウム、電解鉄およびフェロチタンを所定の比率で配合し、実施例1と同様に溶解、再溶解、急冷射出してNd<sub>3.2</sub>Fe<sub>88.8</sub>Ti<sub>8.0</sub>組成の母合金薄帯を得た。ただし、銅ロールの周速度は18m/secに制御した。次に、得られた母合金薄帯を100μm以下に粉砕して母合金粉末とし、これを電気炉に装入して窒素ガス雰囲気中で40

0℃に8時間保持して母合金中に窒素を侵入せしめ、 $\text{Nd}_{3.1}\text{Fe}_{86.0}\text{Ti}_{7.8}\text{N}_{3.1}$  組成の磁石材料を得た。

【0021】上記母合金粉末について、実施例1と同様に組織の解析を行った結果、それぞれが10~50nmの微細結晶粒である $\text{Th}_2\text{Mn}_{12}$ 型結晶構造の希土類化合物相と、 $\alpha\text{-Fe}$ 相と $\text{Fe}_2\text{Ti}$ 化合物相との混合組織であることが分かった。また上記のようにして得た磁石材料について、実施例1と同様の方法で磁気特性を測定した結果、残留磁束密度 $B_r$ は12.3kG、保磁力 $iH_c$ は5.2kOe、最大磁気エネルギー積 $BH_{\text{max}}$ は17.6MGOeであり、優れた磁気特性が得られることが確認できた。

#### 【0022】実施例4

金属サマリウムおよび電解鉄を所定の比率で配合し、高周波溶解して $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物相からなる合金インゴットを得、次に、このインゴットを150  $\mu\text{m}$ 以下に粉碎して、この合金粉末を-200メッシュの鉄粉末に対して種々の割合(x重量%)で配合し、アルゴンガス雰囲気下、振動ミル中で12時間機械的に攪拌粉碎して非晶質の母合金粉末を得た。次に、この母合金粉末を電気炉に装入し、アルゴンガス雰囲気中で700℃に1時間保持して再結晶化させ、続いて窒素ガス雰囲気中で450℃に4時間保持して窒素を侵入せしめて $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 化合物相を有する磁石材料を得、これを実施例1と同様の磁気特性の測定試験に供した。

【0023】図1は、磁石材料中に占める $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 化合物相(x)の各種磁気特性に及ぼす影響をみたものである。なお、同図には $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 含有量に対応するSm含有量(原子%)を併記している。これより、最大磁気エネルギー積 $BH_{\text{max}}$ および残留磁束密度 $B_r$ は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 含有量が40重量%付近(Sm 4.5原子%付近)でピークを示すが、本発明の希土類金属の範囲2~7原子%では高値となっている。なお、Sm含有量が2原子%未満では $BH_{\text{max}}$ 、 $B_r$ 、 $iH_c$ 共に著しく小さくなっているが、これは、軟磁性相の結晶粒サイズが磁壁の幅よりも大きくなりすぎたためと推量され

る。

#### 【0024】実施例5

金属サマリウム、電解鉄および電解コバルトを所定の比率で配合し、実施例1と同様に溶解、再溶解、急冷射出、粉碎、再結晶化処理を行って $\text{Sm}_{4.3}(\text{Fe}, \text{Co})_{95.7}$ 組成の母合金粉末を得た。次に、この母合金粉末を窒素ガス雰囲気中で500℃で6~12時間保持して母合金中に窒素を侵入させ、 $\text{Sm}_{4.0}(\text{Fe}, \text{Co})_{90.0}\text{N}_{6.0}$ 組成の磁石材料を得、これを実施例1と同様の磁気特性の測定試験に供した。

【0025】図2は、種々の磁気特定に及ぼすCo含有量の影響を示したものである。これより、Co含有量が30原子%までは、残留磁束密度 $B_r$ が向上する効果が認められ、これを越えると保磁力 $iH_c$ が著しく低下するようになる。したがってFeをCoで置換する場合は、Co含有量を総量の30原子%内に抑えるのが望ましいことが分かる。

#### 【0026】実施例6

希土類金属としてCe, Sm, Pr, Nd, Dyのいずれかと、電解鉄と、Cr, Mn, Cu, Ga, Mo, B, Al, Si, Cのいずれかの純金属あるいはフェロアロイとを原料として、実施例1と同様に溶解、急冷射出、粉碎、再結晶化処理を行って母合金粉末を得た。次に、この母合金粉末を窒素ガス雰囲気中で470℃に6~24時間保持して窒素を侵入せしめ、表1に示す組成の磁石材料1~6を得、これらを実施例1と同様の磁気特性の測定試験に供した。表1に、磁気特性の測定結果を示す。これより本発明にかかる磁石材料はいずれも、残留磁束密度 $B_r$ 、保磁力 $iH_c$ 、最大磁気エネルギー積 $BH_{\text{max}}$ 共に高値となり、Feの一部をこれら金属で置換しても優れた磁気特性が得られることが明らかとなった。

#### 【0027】

#### 【表1】

試料 番号	成分組成式 (原子比)	磁気特性		
		Br (kG)	iHc (kOe)	BHmax (MG0e)
1	$\text{Sm}_{3.0}\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{89.0}\text{Ga}_{1.0}\text{Nb}_{0.0}$	12.8	8.9	19.1
2	$\text{Sm}_{3.0}\text{Ce}_{1.0}\text{Fe}_{88.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Si}_{1.0}\text{Nb}_{0.0}$	10.9	7.8	16.2
3	$\text{Sm}_{3.0}\text{Nd}_{0.0}\text{Fe}_{88.0}\text{Al}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Nb}_{0.0}$	11.5	7.6	16.9
4	$\text{Sm}_{2.0}\text{Pr}_{1.1}\text{Fe}_{86.0}\text{Mo}_{7.0}\text{Cr}_{0.0}\text{Nb}_{0.1}$	11.8	6.1	16.6
5	$\text{Sm}_{4.0}\text{Fe}_{90.0}\text{Co}_{0.0}\text{Nb}_{0.0}$	12.8	7.8	18.2
6	$\text{Sm}_{3.0}\text{Fe}_{76.0}\text{Bi}_{0.4}\text{Nb}_{0.2}$	12.1	7.5	16.5

## 【0028】実施例7

実施例1と同様にして得た $\text{Sm}_{4.0}\text{Fe}_{90.0}\text{Nb}_{0.0}$ 組成の磁石材料に、バインダーとして一液性エポキシ樹脂2重量%と、潤滑剤として機能するオレイン0.2重量%とを混合した。次に、この混合粉末を金型に充填して5 ton/cm<sup>2</sup>の圧力で成形し、その後、窒素ガス雰囲気中で150℃に1時間保持するキュア処理を行って磁石体を得、この磁石体の磁気特性をB-Hカーブトレーサーによって測定した。この結果、残留磁束密度Brは10.2kG、保磁力iHcは6.5kOe、最大磁気エネルギー積BHmaxは15.3MG0eであり、優れた磁気特性が得られることが確認できた。

## 【0029】実施例8

実施例1と同様にして得た $\text{Sm}_{4.0}\text{Fe}_{90.0}\text{Nb}_{0.0}$ 組成の磁石材料に、-200メッシュの亜鉛粉末10重量%を混合し、この混合粉末を金型に充填して5 ton/cm<sup>2</sup>の圧力で成形し、その後、アルゴンガス雰囲気中で450℃に4時間保持する熱処理を行って磁石体を得、この磁石体の磁

気特性をB-Hカーブトレーサーによって測定した。

この結果、残留磁束密度Brは8.9kG、保磁力iHcは10.3kOe、最大磁気エネルギー積BHmaxは13.8MG0eであり、優れた磁気特性が得られることが確認できた。

## 【0030】

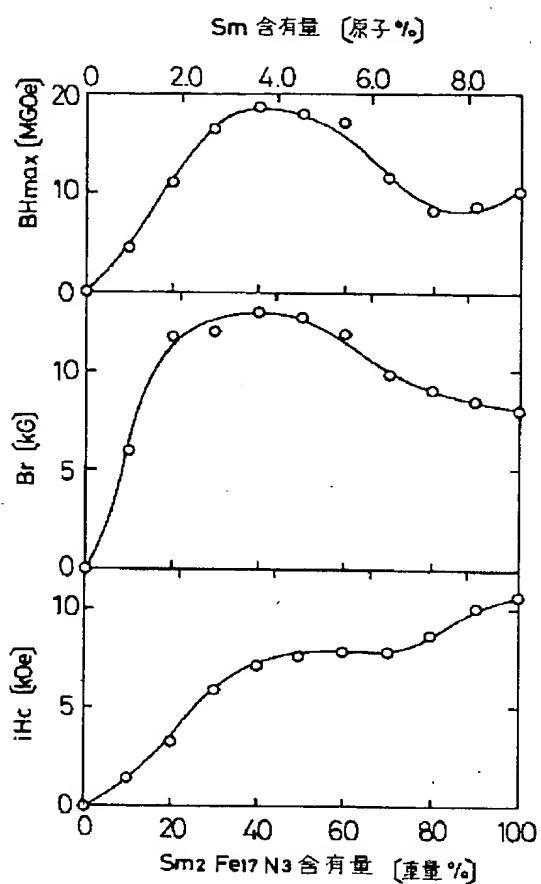
【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明にかかる希土類磁石材料および希土類ボンド磁石によれば、希土類金属の含有量を低く抑え、かつ等方性としたにもかかわらず優れた磁気特性を得ることができ、大幅なコスト低減を達成できる効果がある。また、異方性とする特別の処理が不要になって形状的な自由度が高まる効果がある。

## 30 【図面の簡単な説明】

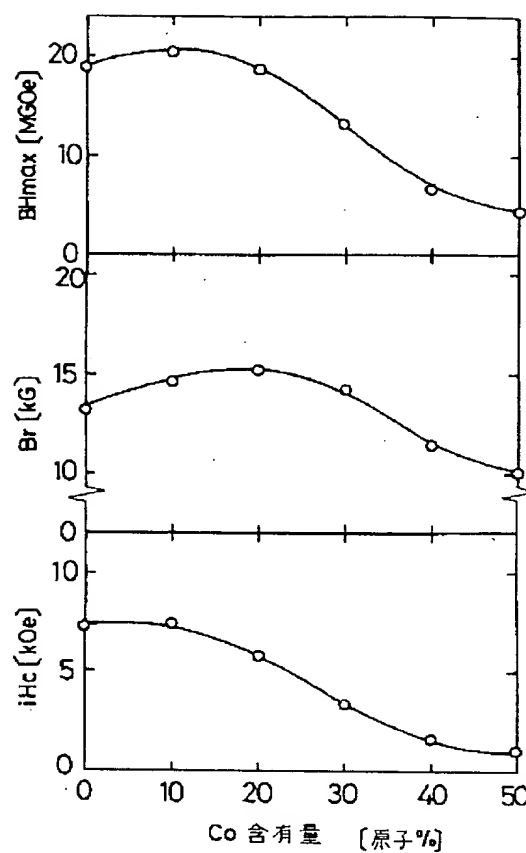
【図1】磁気特性に及ぼす希土類化合物相の含有量の影響を示すグラフである。

【図2】磁気特性に及ぼすFe置換Co量の影響を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

H01F 1/08

識別記号 庁内整理番号

A

F I

技術表示箇所